

I. Indolin aus
o-Amino-phenaethylamin

II. Die Alkylierung von
Acetobenzylcyanid

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von
PETER SCHOBEL
aus Basel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0201

I. Indolin aus
o-Amino-phenaethylamin

II. Die Alkylierung von
Acetobenzylcyanid

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

PETER SCHOBEL

aus Basel

Buchdruckerei G. Krebs Verlagsbuchhandlung AG., Basel, Fischmarkt 1

1948

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren T. Reichstein und H. Erlenmeyer.

Basel, den 1. Juli 1947

L. Vonderschmitt
Dekan



INHALTSUEBERSICHT

I. Indolin aus o-Amino-phenaethylamin.

Seite

A. Theoretischer Teil.

Einleitung	7
Methoden zur Herstellung von o-Amino-phenaethylamin	10
Ringschluss von o-Amino-phenaethylamin zu Indolin	13

B. Experimenteller Teil.

o-Nitro-zimtsäure, o-Nitro-zimtsäure-chlorid	14
o-Nitro-zimtsäure-azid	14
o-Nitro-styryl-methylurethan	15
o-Amino-phenaethyl-methylurethan	16
o-Amino-phenaethylamin-di-hydrochlorid	17
Ringschluss zu Indolin	18

C. Zusammenfassung 19

II. Die Alkylierung von Acetobenzylcyanid.

A. Theoretischer Teil.

Einleitung	23
Alkylierung von Acetobenzylcyanid mit ω -Brom-acetophenon	25
Nachweis der C-Alkylverbindung	28
Nachweis des Enolaethers	31
Alkylierung von Acetobenzylcyanid mit p-Nitrobenzyl-bromid	33
Nachweis der C-Alkylverbindung	33
Nachweis des Enolaethers	34

B. Experimenteller Teil.

3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5) und 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)- ol-(2)-phenacyl-aether	36
α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril aus 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5)	40
Spaltung von 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether, Aceto- benzylcyanid	40
α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure und 2,4-Diphenyl-5-methyl-furan aus 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5)	40

3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2) und 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-p-nitrobenzyl-aether	43
Spaltung von 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)- p-nitrobenzyl-aether, p-Nitro-benzylalkohol	44
1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionitril aus 3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2)	45
1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure-amid	46
1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure	47
C. Zusammenfassung	47

I. TEIL

INDOLIN AUS

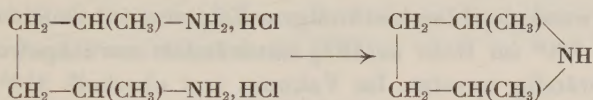
O-AMINO-PHENAETHYLAMIN

THEORETISCHER TEIL

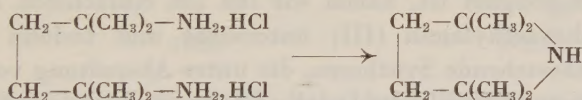
Nach der bekannten Synthese von A. Ladenburg geht Tetramethylen-diamin beim Erhitzen seines Di-hydrochlorids unter Abspaltung von Ammoniumchlorid in Pyrrolidin über¹⁾:



Analog entsteht aus 2,5-Diamino-hexan das 2,5-Dimethyl-pyrrolidin²⁾:



und aus 2,5 Dimethyl-2,5-diamino-hexan wird 2,2,5,5-Tetramethyl-pyrrolidin gebildet³⁾:



Ferner können durch die gleiche Reaktion Sechs- und Siebenringe hergestellt werden. Pentamethylen-diamin ergibt Piperidin⁴⁾,



¹⁾ A. Ladenburg, B. 20, 442 (1887).

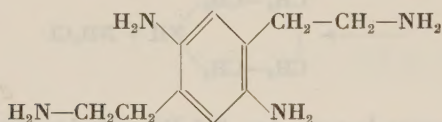
²⁾ J. Tafel und A. Neugebauer B. 23, 1546 (1890).

³⁾ M. Konowalow und S. Wojnitsch-Sjanoshenski, C. 1905 II, 830.

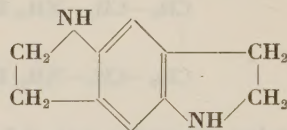
⁴⁾ A. Ladenburg, B. 18, 3100 (1885).

während aus Trimethylen-diamin β -Picolin entsteht¹⁾. Ueber die Bereitung eines Siebenringes berichten M. Konowalow und S. Wojnitsch-Sjanoszenski²⁾.

Ueber eine geglückte Ladenburg'sche Reaktion mit gemischt aromatisch-aliphatischen Diaminen scheinen noch keine Angaben vorzuliegen. P. Ruggli und W. Müller haben versucht, durch einen solchen Ringschluss ein lineares Benzo-dipyrrolin herzustellen³⁾. Untersucht wurde das 2,5-Diamino-phenylen-1,4-diaethylamin (I), dessen Tetra-hydrochlorid sich aber durch Erhitzen nicht zum Ring (II) schliessen liess.



(I)

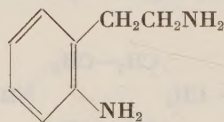


(II)

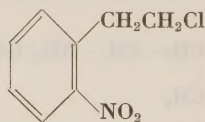
Das Salz wurde nach sechsständigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° im Rohr zu 50% unverändert zurückgewonnen, bei 250° vollständig zersetzt. Im Vakuum trat oberhalb 310° ebenfalls völlige Zersetzung ein.

Um nun festzustellen, ob der Ladenburg'sche Ringschluss in seiner Originalform zur Angliederung eines Pyrrolinkerns an einen Benzolkern geeignet ist, haben wir ihn am einfachsten Fall, dem o-Amino-phenaethylamin (III) untersucht und Indolin erhalten. Andere, nahestehende Synthesen, die unter Abspaltung von Wasser oder Salzsäure zu Indol oder Indolin führen, sind schon bekannt.

E. Ferber⁴⁾ erhielt bei der Nitrierung von Phenaethyl-chlorid neben anderen Produkten die o-Nitro-Verbindung (IV), die er durch



(III)



(IV)

¹⁾ Ladenburg und Sieber, B. 23, 2727 (1890).

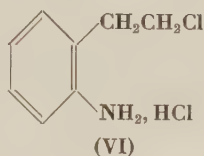
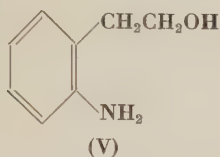
²⁾ C. 1905 II, 830.

³⁾ Helv. 20, 189 (1937), Diss. W. Müller, Basel 1937.

⁴⁾ B. 62, 183 (1929).

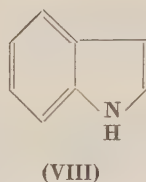
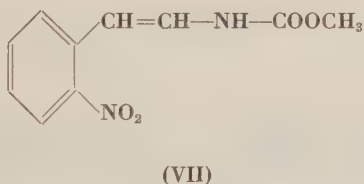
Reduktion mit Stannochlorid in Salzsäure, Zugabe von Alkali und Wasserdampfdestillation in Indolin überführte.

Nach dem D. R. P. 606 027 der I. G. Farbenindustrie A. G.¹⁾ wird o-Amino-phenaethylalkohol (V) mit Zinkchlorid auf 200° erhitzt, wobei Indolin überdestilliert.

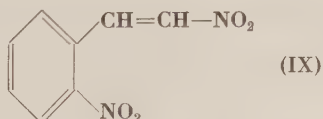


G. M. Bennet und M. M. Hafez²⁾ verwendeten ebenfalls o-Amino-phenaethylalkohol (V), verwandelten ihn mit Salzsäure bei 130—140° in das entsprechende Chlorid (VI) und erhielten durch Destillation Indolin.

R. A. Weermann³⁾ erhielt aus o-Nitro-styryl-methylurethan (VII) durch Reduktion mit Eisen oder Zink und Essigsäure mit nachfolgendem Zusatz von Alkali Indol (VIII).



Aus o,o-Dinitro-styrol (IX) kann durch Reduktion mit Eisen⁴⁾ oder Zinkstaub⁵⁾ und Essigsäure, oder mit Aluminiumamalgam in feuchtem Aether⁵⁾ ebenfalls Indol hergestellt werden.



¹⁾ C. 1935 I, 3047.

²⁾ Soc. 1941, 287.

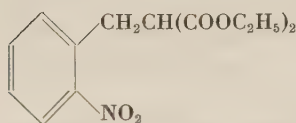
³⁾ D. R. P. 213 713, C. 1909 II, 1096.

⁴⁾ C. Nenitzescu, B. 58, 1063 (1925).

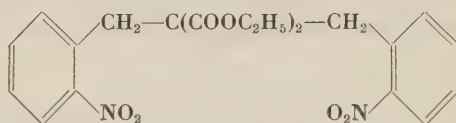
⁵⁾ J. van der Lee, R. 44, 1089 (1925).

Methoden zur Herstellung von o-Amino-phenaethylamin (III).

Das für den Ringschluss benötigte o-Amino-phenaethylamin (III) ist von A. Jaenisch¹⁾ auf einem praeparativ wenig befriedigendem Weg erhalten worden. Durch Kondensation von o-Nitro-benzylbromid mit 2 Mol Natrium-malonester erhielt er 60% o-Nitro-benzylmalonester (X) neben 40% Di-[o-nitrobenzyl]-malonester (XI).

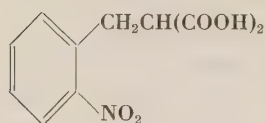


(X)

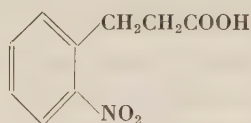


(XI)

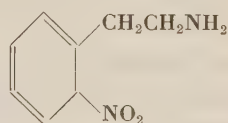
Nach der Trennung der beiden Ester durch partielle Verseifung decarboxylierte er die entstandene o-Nitro-benzyl-malonsäure (XII) zur o-Nitro-hydrozimtsäure (XIII), die er dem Hofmann'schen Abbau unterwarf. Das dabei gebildete o-Nitro-phenaethylamin (XIV)



(XII)



(XIII)



(XIV)

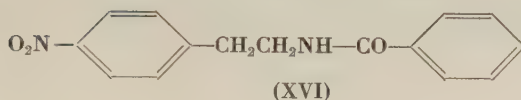
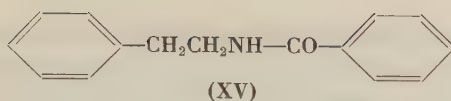
reduzierte er mit heisser Jodwasserstoffsäure und Phosphor zum o-Amino-phenaethylamin (III), das er als Hydrojodid, Hydrochlorid, Pikrat und Benzoylderivat charakterisierte. Das als Zwischenprodukt isolierte Nitro-amin (XIV) ist schon von T. B. Johnson und H. H. Guest²⁾ in wenig günstiger Weise aus Acylderivaten des Phenaethylamins durch Nitrierung und Trennung der Isomeren erhalten worden.

Auch Barger und Walpole³⁾ haben diese Nitrierung am Benzoylphenaethylamin (XV) untersucht und festgestellt, dass sich hauptsächlich die para-Nitroverbindung (XVI) bildet.

¹⁾ B. 56, 2448 (1923).

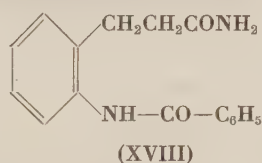
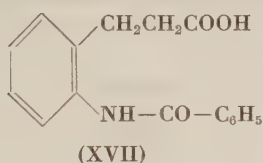
²⁾ Am. Soc. 43, 310 (1910).

³⁾ Soc. 95, 1720 (1909).

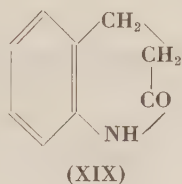


Goss, Hanhart und Ingold¹⁾ nitrierten das freie Phenaethylamin, erhielten aber bei der fraktionierten Krystallisation der Hydrochloride nur 9% der ortho- neben 58% der para-Nitroverbindung; ferner isolierten sie das meta-Isomere als Oxalat.

Ueber misslungene Versuche zur Gewinnung von o-Amino-phenaethylamin (III) aus o-Nitro-zimtsäure berichten K.H. Slotta und G. Szyszka²⁾. Sie reduzierten zuerst die Nitrogruppe mit Natriumsulfid und anschliessend die Doppelbindung der Seitenkette mit Natriumamalgam. Die als Benzoylverbindung (XVII) isolierte



o-Amino-hydrozimtsäure chlorierten sie und führten sie in das Amid (XVIII) über. Dieses soll beim Hofmann'schen Abbau ausschliesslich Dihydrocarbostyryl (XIX) ergeben haben.

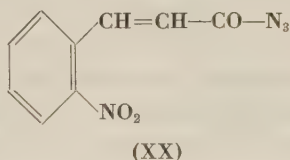


Wir haben zur Bereitung des o-Amino-phenaethylamins (III) ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Die aus o-Nitro-benzaldehyd

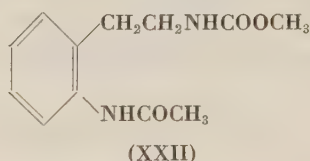
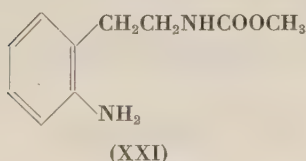
¹⁾ Soc. 1927, 252.

²⁾ B. 68, 184 (1935).

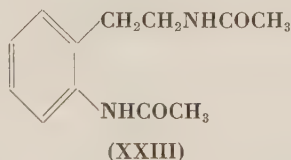
und Malonsäure leicht einheitlich erhältliche o-Nitro-zimtsäure wird mit Thionylchlorid chloriert und das Säurechlorid nach dem modifizierten Curtius'schen Abbau¹⁾ mit aktiviertem Natriumazid umgesetzt. Das o-Nitro-zimtsäure-azid (XX) wird in Benzol zum Isocyanat ver-



kocht und durch die nachfolgende Umsetzung mit Methanol in das o-Nitro-styryl-methylurethan (VII) übergeführt²⁾. Dieses wird durch gleichzeitige katalytische Hydrierung der Nitrogruppe und der Seitenkette direkt in das o-Amino-phenaethyl-methylurethan (XXI)



übergeführt; letzteres wurde durch sein Hydrochlorid, Pikrat und Acetylderivat (XXII) charakterisiert. Das Urethan (XXI) wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zum Di-hydrochlorid des o-Amino-phenaethylamins (III) verseift; von diesem wurde ein Di-acetyl-derivat (XXIII) bereitet.

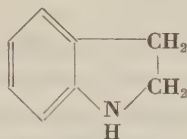


¹⁾ C. Naegeli *Helv.* 11, 609 (1928); 12, 205 (1929); 12, 227 (1929); 12, 894 (1929); 15, 49, 60 (1932); 16, 349 (1933).

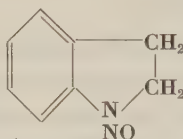
²⁾ Das genannte Urethan wurde bereits von A. Weermann durch Abbau von o-Nitro-zimtsäure-amid erhalten. *A.* 401. 10 (1913).

Ringschluss von o-Amino-phenaethylamin (III) zu Indolin (XXIV).

Durch kurzes Erhitzen des Di-hydrochlorids von (III) auf 300° erhielten wir mit 40% Ausbeute Indolin, das abdestilliert werden konnte oder durch direkte Nitrosierung in Form des krystallisierten N-Nitroso-indolins (XXV) isoliert und gewogen wurde.



(XXIV)



(XXV)

Damit ist gezeigt, dass o-Amino-phenaethylamin (III) sehr wohl einen Ladenburg-Ringschluss geben kann. Sein Ausbleiben im oben erwähnten Fall des 2,5-Diamino-phenylen-1,4-diaethylamin (I) muss auf andere Gründe zurückgeführt werden, die zu untersuchen ausserhalb der mir gestellten Aufgabe lag.

EXPERIMENTELLER TEIL

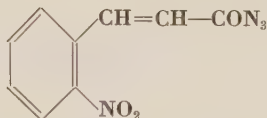
o-Nitro-zimtsäure¹⁾.

43,6 g o-Nitro-benzaldehyd (0,29 Mol) und 30 g Malonsäure (0,29 Mol) wurden mit 30 cm³ Pyridin verrührt und zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach erfolgter Lösung trat heftige Kohlendioxydentwicklung ein, so dass zeitweilig der Kolben vom Wasserbad entfernt werden musste. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht wurde die feste Krystallmasse mit 50 cm³ Benzol verrieben und abgesaugt. Ausbeute 45,2 g, Smp. 236—239°. Aus dem Filtrat konnten weitere 4,5 g vom Smp. 233—236° isoliert werden. Zusammen 49,7 g oder 89% der Theorie.

o-Nitro-zimtsäure-chlorid²⁾.

19,3 g o-Nitro-zimtsäure (0,1 Mol) wurden mit 23,6 g Thionylchlorid (0,2 Mol) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Sobald die Chlorwasserstoffentwicklung beendet und die flüssige Masse homogen war, wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der beim Erkalten entstehende braune Krystallkuchen (21 g vom Smp. 59—61°) wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet. (Lit. Smp. 64,5°).

o-Nitro-zimtsäure-azid.



Das Säurechlorid reagierte mit käuflichem Natrium-azid (Siegfried) überhaupt nicht. Letzteres musste nach J. Nelles³⁾ aktiviert

¹⁾ Vgl. S. Duff, J. Indian Chem. Soc. *I*, 298 (1925); C. 1925 II, 1853. P. N. Kurien, K. C. Pandya und V.R. Surange, J. Indian Chem. Soc. *11*, 823; C. 1935 I, 3925.

²⁾ E. Fischer und H. Kuzel, B. *16*, 34 (1883).

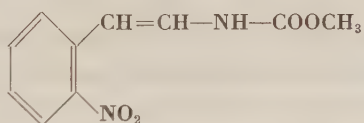
³⁾ B. *65*, 1345 (1932).

werden. Es darf nur kurz im Vakuumexsiccator getrocknet werden, da es schon beim Stehen über Nacht seine Aktivität wieder verliert. 12,2 g käufliches Natriumazid wurden in der Reibschale mit 0,6 cm³ Hydrazin-hydrat verrieben, über Nacht stehen gelassen und darauf nach Lösen in 30 cm³ Wasser mit 200 cm³ Aceton gefällt. Das abgesaugte Präparat wurde 4 Stunden im evakuierten Exsiccator getrocknet. Ausbeute 8,1 g. (Aus dem Filtrat konnten durch Abdestillieren, Lösen und Fällern weitere 2,4 g zurückgewonnen werden). 3,9 g (0,06 Mol) aktiviertes Natriumazid wurden mit einer Lösung von o-Nitro-zimtsäurechlorid (aus 9,7 g, 0,05 Mol, Nitro-zimtsäure) in 60 cm³ absolutem Benzol unter Zusatz von Glaskugeln über Nacht geschüttelt. Dabei entstand eine voluminöse hellgelbe Fällung von o-Nitro-zimtsäure-azid. Zur Reindarstellung wurde das Azid abgesaugt und der Rest durch Verdunsten des Benzols gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden hellgelbe Nadeln vom Smp. 89° (unter Zersetzung) erhalten.

1,562; 1,574 mg Subst. gaben 0,350; 0,354 cm³ N₂ (16,8°, 736 mm;
16,2°, 736 mm)

C₉H₆O₃N₄ Ber. N 25,68 Gef. N 25,56; 25,71%.

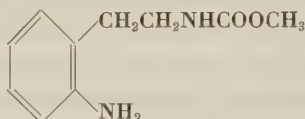
o-Nitro-styryl-methylurethan.



Zur weiteren Verarbeitung wurde das Azid nicht isoliert. Die erhaltene Suspension wurde mit Hilfe von absolutem Benzol in einen Rundkolben gespült und unter Feuchtigkeitsausschluss drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Unter Stickstoffentwicklung entstand offenbar das Isocyanat. Nach Zusatz von 20 cm³ absolutem Methanol wurde weitere 45 Minuten gekocht und das anorganische Salz abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Einengen 7,5 g gelbes Urethan vom Rohsmp. 140—143°, entsprechend 67% der Theorie bezogen auf o-Nitro-zimtsäure. Das Urethan wurde aus der 6-fachen Menge heissem Alkohol oder der 7-fachen Menge Methanol in Gegenwart

von Tierkohle umkrystallisiert; Smp. 146—147,5⁰. Dieses Urethan wurde bereits von R. A. Weermann¹⁾ aus dem Amid durch Hofmann'schen Abbau dargestellt. Smp. 149⁰.

o-Amino-phenaethyl-methylurethan.



5 g o-Nitro-styryl-methyl-urethan wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit Raney-Nickel und Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Innert 5 Stunden wurden 1960 cm³ aufgenommen, während sich für 8 Wasserstoffatome 2020 cm³ berechnen. Nach Absaugen des Kataysators wurde der Alkohol unter vermindertem Druck bei etwa 30⁰ abdestilliert und der Rückstand von einer salzartigen Verunreinigung abfiltriert. Das erhaltene braungelbe Oel wog 5,3 g.

o-Amino-phenaethyl-methylurethan-hydrochlorid.

Eine Probe der Base wurde in absolutem Aether gelöst, und unter Kühlung ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Das ausgeschiedene rötliche Salz wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, wobei die Farbe verschwand. Smp. 167⁰.

2,230 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (15,0⁰, 735 mm)

0,3170 g Subst. gaben 0,1922 g AgCl

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ HCl	Ber. N 12,15%; Cl 15,37%
	Gef. 12,23% N; 15,0% Cl

o-Amino-phenaethyl-methylurethan-pikrat.

Eine Probe der freien Base wurde mit wässriger Pikrinsäurelösung angerieben; dabei trat Krystallisation ein. Die gelben Kry-

¹⁾ A. 401, 10 (1913); s. a. D. R. P. 213 713.

stalle schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 174—180°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 180—181°.

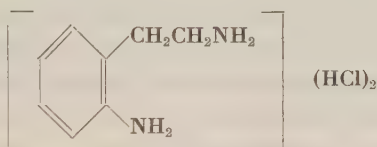
o-Acetamino-phenaethyl-methylurethan.

500 mg o-Amino-phenaethyl-methylurethan wurden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid 15 Minuten auf 60° erwärmt und anschliessend über Nacht stehen gelassen. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wurde mit Wasser zersetzt, und das Acetylderivat durch Eindunsten der wässrigen Lösung gewonnen; Ausbeute 550 mg. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Verbindung bei 107°.

2,490 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N₂ (16,2°, 730 mm)

C₁₂H₁₆O₃N₂ Ber. N 11,86 Gef. N 11,88%.

o-Amino-phenaethylamin-di-hydrochlorid¹⁾.



Etwa 5 g öliges o-Amino-phenaethyl-methylurethan, wie es im vorigen Versuch erhalten wurde, wurde zur Verseifung vier Stunden mit 50 cm³ reiner konz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde unter Zusatz von Tierkohle eine Stunde weitergekocht. Das nunmehr hellgelbe Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, wobei vollständige Krystallisation eintrat; Ausbeute 3,7 g oder 79% bezogen auf o-Nitro-styryl-methylurethan. Das oberflächlich braun gefärbte Di-hydrochlorid konnte durch Verreiben mit absolutem Alkohol gereinigt werden. Smp. 205—210° (A. Jaenisch: Sintern bei 184°).

¹⁾ Vgl. A. Jaenisch, B. 56, 2449 (1928).

4,939 mg Subst. gaben 0,571 cm³ N₂ (16,4⁰, 746 mm)

2,594 mg Subst. gaben 0,304 cm³ N₂ (16,0⁰, 746 mm)

0,2184 g Subst. gaben 0,2972 g AgCl

C ₈ H ₁₂ N ₂ .HCl	Ber. N 13,40	Cl 33,91 %
	Gef. N 13,39; 13,59	Cl 33,66 %

Pikrat.

Eine Probe des Di-hydrochlorids wurde in Wasser gelöst und mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel ein hellgelbes Pikrat aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172—174⁰ schmolz.

Di-acetyl-derivat.

500 mg Di-hydrochlorid wurden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Das Gemisch wurde 30 Minuten auf 70⁰ erwärmt und anschliessend vier Stunden sich selbst überlassen. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wurde mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde mit heissem Benzol aufgenommen und filtriert. In der Kälte krystallisierten weisse Nadeln, die nach Umlösen aus Benzol bei 143—144⁰ schmolzen.

3,589 mg Subst. gaben 8,577 mg CO₂ und 2,289 mg H₂O

3,579 mg Subst. gaben 8,533 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O

1,850 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N₂ (17,7⁰, 727 mm)

2,348 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (16,7⁰, 728 mm)

C ₁₂ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 65,42	H 7,32	N 12,72 %
	Gef. C 65,22; 65,06	H 7,14; 7,27	N 12,93; 12,83 %

Ringschluss zu Indolin.

500 mg o-Amino-phenaethylamin-di-hydrochlorid wurden im Luftbad 10 Minuten lang auf 300⁰ erhitzt¹⁾, wobei sich an der Gefässwand eine Flüssigkeit kondensierte. Nach dem Erkalten wurde in

¹⁾ Arbeiten im Vakuum erwies sich als unzweckmässig.

10 cm³ 10-proz. Salzsäure gelöst, filtriert und unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 400 mg Natriumnitrit versetzt. Die gebildeten Krystalle von N-Nitroso-indolin wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus dem Rohprodukt (200 mg) erhielt man nach Umlösen aus Petroläther 140 mg oder 39,4 % Nitroso-indolin vom Smp. 82—83° (Lit. Smp. 83—84°).

3,895 mg Subst. gaben 9,281 mg CO₂ und 1,816 mg H₂O

3,625 mg Subst. gaben 8,655 mg CO₂ und 1,688 mg H₂O

1,453 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N₂ (15,7°, 723 mm)

1,678 mg Subst. gaben 0,279 cm³ N₂ (16,1°, 729 mm)

C₈H₈ON₂ Ber. C 64,85 H 5,44 N 18,91%

Gef. C 65,02; 65,16 H 5,22; 5,21 N 18,97; 18,83 %

Die Mischprobe mit einem Präparat aus Indolin, das durch Elektroreduktion von Indol dargestellt war¹⁾, ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

In einem weiteren Versuch wurden vor dem Erhitzen 500 mg Zinkchlorid zugesetzt. Die analoge Aufarbeitung ergab 150 mg umkrystallisiertes Nitroso-indolin oder 42% der Theorie.

In einem anderen Versuch wurden 500 mg Ausgangsmaterial mit 500 mg Zinkchlorid 30 Minuten auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung und Nitrosierung ergab in diesem Falle gelbliche Nadeln von Smp. 155—157°, die sich in Wasser lösten und sowohl beim Erwärmen mit Salzsäure wie beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel eine plötzliche Gasentwicklung zeigten. Vermutlich wurde das Ausgangsamin bei der mässigen Temperatur von 200° durch Zinkchlorid als Komplex stabilisiert und durch die Nachbehandlung in eine Diazoamino-verbinding übergeführt.

Zusammenfassung

A. Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von o-Amino-phenaethylamin beschrieben: o-Nitro-zimtsäure wurde nach dem modifizierten Curtius'schen Abbau zum o-Nitro-styryl-methylurethan abgebaut und dieses katalytisch zum o-Amino-phenaethyl-methyl-

¹⁾ J. von Braun und W. Sobecki B. 44, 2159 (1911).

urethan hydriert. Bei der Verseifung mit Salzsäure ging letzteres in das Di-hydrochlorid des o-Amino-phenaethylamins über.

B. An Hand des o-Amino-phenaethylamins wurde gezeigt, dass sich der Ladenburg-Ringschluss auf gemischt aliphatisch-aromatische Diamine übertragen lässt. Das Di-hydrochlorid des o-Amino-phenaethylamins gab bei der trockenen Destillation Indolin.

Folgende Körper wurden neu hergestellt:

1. o-Nitro-zimtsäure-azid
2. o-Amino-phenaethyl-methylurethan
3. Hydrochlorid des o-Amino-phenaethyl-methylurethan
4. Pikrat des o-Amino-phenaethyl-methylurethan
5. o-Acetamino-phenaethyl-methylurethan
6. Di-acetyl-derivat des o-Amino-phenaethylamins

Folgende Körper wurden auf einem neuen Weg bereitet:

1. o-Nitro-styryl-methylurethan
2. Di-hydrochlorid des o-Amino-phenaethylamins
3. Indolin.

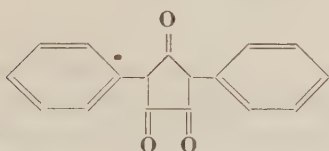
II. THEIL

DIE ALKYLIERUNG
VON ACETOBENZYL CYANID

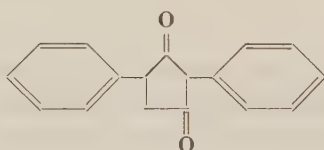
THEORETISCHER TEIL

Einleitung

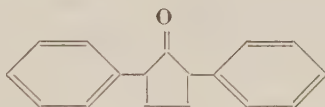
In einer im hiesigen Institut ausgeführten Arbeit¹⁾ ist durch systematischen reduktiven Abbau des 1,3-Diphenyl-cyclopentan-trion-(2,4,5) (I) das 1,3-Diphenyl-cyclopentan-dion-(2,4) (II) und schliesslich das 1,3-Diphenyl-cyclopentanon-(2) (III) erhalten worden.



(I)



(II)



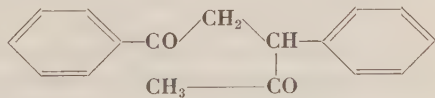
(III)

Da sich die zwei letztgenannten Ketone durch bemerkenswerte Eigenschaften, u. a. durch das Fehlen der üblichen Ketonreaktionen auszeichnen, interessierten uns auch die zwei isomeren Ketone, die in 2-Stellung eine Methylengruppe enthalten.

Als erstes Glied dieser Reihe war das 1,3-Diphenyl-cyclopenten-(5)-on-(4) (IV) gedacht, das sich durch einen Cyclopentenonring-schluss aus dem entsprechenden 1,4-Diketon (V) sollte darstellen



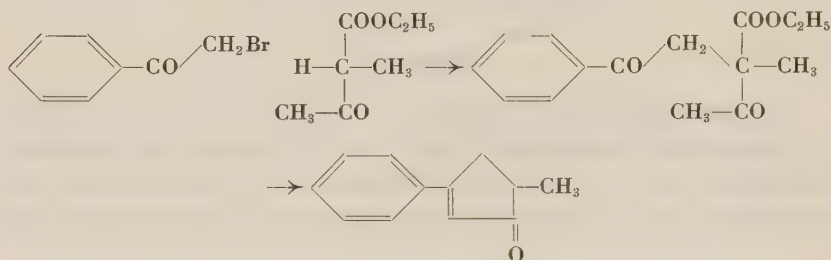
(IV)



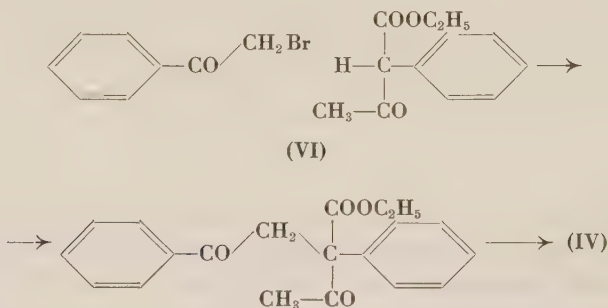
(V)

¹⁾ P. Ruggli und J. Schmidlin, *Helv.* 27, 499 (1944); 29, 383, 396 (1946).

lassen¹). Ein analoges Cyclopentenon mit einer Phenyl- und einer Methylgruppe in 1,3-Stellung ist schon aus α -Methyl-acetessigester, Einwirkung von ω -Brom-acetophenon und anschliessenden Ringschluss mit 2-proz. Natronlauge dargestellt worden²); es schien nun



durchaus möglich, die gleiche Reaktion auf den α -Phenyl-acetessigester (VI) zu übertragen. α -Phenyl-acetessigester liess sich in Aether leicht mittels pulverisiertem Natrium in sein Natriumsalz

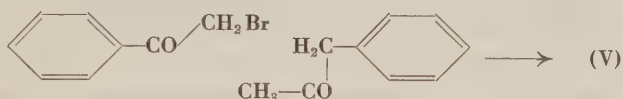


¹⁾ Methode siehe bei

Paal, B. 16, 2865 (1883); 17, 2756 (1884)
Borsche und Fels, B. 39, 1809, 1922 (1906)
Borsche und Menz, B. 41, 190 (1908)
Weidlich und Daniels, B. 72, 1590 (1939)
Weidlich und Meyer-Delius, B. 72, 1941 (1939)
Borsche und Klein, B. 72, 2082 (1939)
Goldberg und Müller, Helv. 23, 831 (1940)
Wilds, Am. Soc. 64, 1421 (1942)
Wilds und Close, Am. Soc. 68, 83 (1946)
Wilds und Johnson, Am. Soc. 68, 86 (1946).

²⁾ Weidlich und Daniels, loc. cit.

überführen. Die orientierenden Versuche zeigten jedoch, dass dieses mit ω -Bromacetophenon viel träger reagiert als die Alkalisalze anders substituierter Acetessigester. Dort tritt meist spontane Reaktion unter Aufsieden des Aethers ein, hier war eine Veränderung nicht festzustellen. Versuche, die Reaktion in einem höher siedenden Lösungsmittel zu erzwingen¹⁾ wurden nicht unternommen, da die Aussicht bestand, das für den Ringschluss benötigte 1,4-Diketon (V) durch andere Umsetzungen zu erhalten. Hier schien die Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf das Natriumsalz von Phenyl-aceton am naheliegendsten:



Da Phenyl-aceton infolge seiner geringen Acidität mit metallischem Natrium nicht reagierte, wurde das Natriumsalz mit Natrium-aethylat in Aethylalkohol hergestellt²⁾. Beim Kochen mit ω -Brom-acetophenon schied sich wirklich Natriumbromid in beinahe der berechneten Menge aus; bei der Destillation des erhaltenen Produkts wurden indessen über 50% des eingesetzten Phenylacetons unverändert zurückerhalten (es wurde als Semicarbazon identifiziert). Offenbar hat das ω -Brom-acetophenon vorzugsweise mit dem Natriumaethylat allein reagiert unter Bildung von Brom-diphenacyl³⁾.

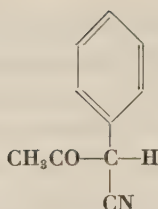
Die Alkylierung von Acetobenzylcyanid mit ω -Brom-acetophenon.

Als weitere Möglichkeit, zum gewünschten 1,4-Diketon (V) zu gelangen, wurde die Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf das Natriumsalz des Acetobenzylcyanids (VII) untersucht. Das dabei entstehende Nitril (VIII) sollte sich entweder alkalisch oder sauer verseifen und die entsprechende β -Keto-säure decarboxylieren lassen.

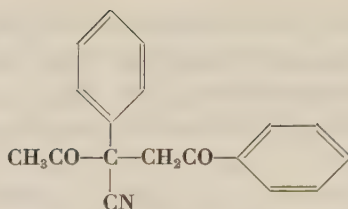
¹⁾ A. L. Wilds, loc. cit., setzt α -Bromketone der Hydro-naphtalin- und Hydro-phenanthren-reihe mit einem Ueberschuss Natrium-acetessigester um und kocht mehrere Stunden in Benzol.

²⁾ C. M. Suter und A. W. Weston führen Alkylierungen von Phenyl-aceton mit Natrium-isopropylat in Isopropanol aus. Am Soc. 64, 533 (1942).

³⁾ V. Fritz, B. 28, 3032 (1895).

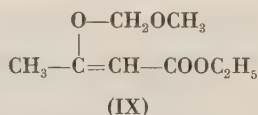


(VII)



(VIII)

Alkylierungen von Acetobenzylcyanid (VII) sind noch nicht beschrieben. Sein Natriumsalz konnte sehr gut mit metallischem Natrium hergestellt werden. Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt für den Fall, dass energische Reaktionsbedingungen nötig wären. In der Tat musste das Salz 24 Stunden mit dem Brom-acetophenon zum Sieden erhitzt werden, bis die Reaktion zum grössten Teil abgelaufen war. Auch dann waren 10% des angewandten Natriumsalzes noch nicht umgesetzt. Bei der Aufarbeitung liessen sich zwei Verbindungen, vom Smp. 94° und 111°, in einer Ausbeute von 15,7%, bzw. 5,8% isolieren. Sie gaben beide die gleichen Analysenwerte, die auf das erwartete Reaktionsprodukt $C_{18}H_{15}O_2N$ stimmten. Es mussten somit Isomere vorliegen. Das war nicht zu erwarten, da nach den bisherigen Erfahrungen bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die Natriumsalze enolisierender Ketone fast ausschliesslich C-Alkylverbindungen entstehen¹⁾. Doch sind auch wenige Ausnahmen von dieser Regel bekannt. So entsteht zum Beispiel bei der Reaktion von Monochlor-dimethylaether mit Natrium-acetessigester ein Enol-aether (IX)²⁾. Ferner hat R. C. Fuson bei der Alkylierung von



¹⁾ Vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der org. Chemie, 2. Auflage (1934), Bd. I, S. 183, 188.

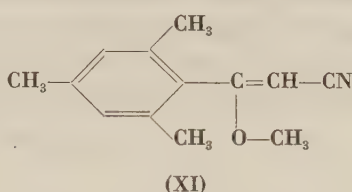
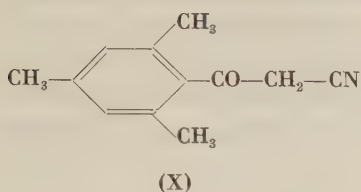
Eugen Müller, Neuere Anschauungen der org. Chemie (1940) S. 324.

Das gleiche gilt bekanntlich nicht für die entsprechenden Silbersalze und für die Einwirkung von Diazomethan auf die freien Enole.

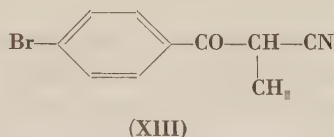
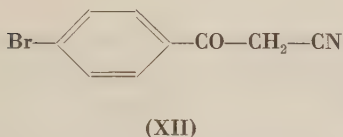
²⁾ J. L. Simonsen und R. Storey, Soc. 95, 2108 (1909)

Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch die alkalische Verseifung zur hitzebeständigen Methoxy- ω -methoxy-crotonsäure.

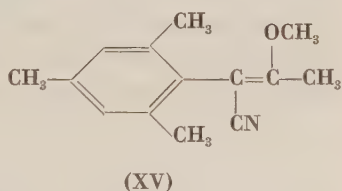
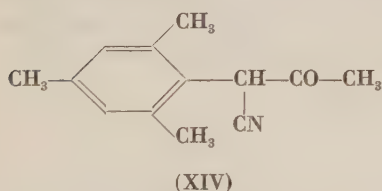
Ketonen, die den Mesitylrest tragen, mit Methyljodid die Enol-methylaether erhalten. So isolierte er beim α -Cyan-acetomesitylen



(X) den Enolaether (XI), währenddem das sterisch ungehinderte p-Brom-phenacylcyanid (XII) mit Methyljodid nur das C-Methyl-



derivat (XIII) ergab¹⁾. In Analogie dazu lieferte l-Mesityl-l-acetyl-acetonitril (XIV) ausschliesslich den Enolaether (XV)²⁾. Das stimmt



überein mit der Beobachtung E. P. Kohlers²⁾, dass bei den Mesityl-ketonen gegenüber den Phenyl-ketonen die Enolisierung ausgeprägter und die O-Substitution bevorzugt ist.

¹⁾ R. C. Fuson, G. E. Ulliot und A. J. Gehrt, Am. Soc. 60, 1199 (1938)
R. C. Fuson und D. E. Wolf, Am. Soc. 61, 1940 (1939).

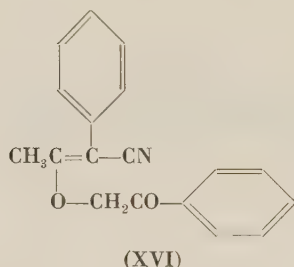
²⁾ R. C. Fuson, N. Rabjohn, W. J. Shenk und W. M. E. Wallace, J. org. Chem. 9, 187 (1944).

³⁾ E. P. Kohler und R. B. Thompson, Am. Soc. 59, 887 (1937)
E. P. Kohler, M. Tishler und H. Potter, Am. Soc. 57, 2517 (1935)
E. P. Kohler und H. Potter, Am. Soc. 58, 2166 (1936).

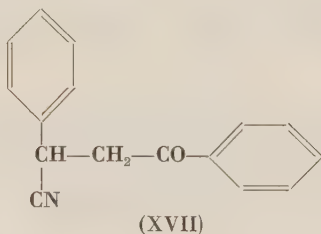
Beim Acetobenzylcyanid (VII) liegt nun ein sterisch nicht behindertes β -Keto-nitril vor, das gleichzeitig O- und C-Substitution erleidet. Um die beiden Isomeren aufzuklären, wurde folgendermassen vorgegangen:

Versuch eines Strukturbeweises durch Bestimmung der Ketogruppen.

Das O-Substitutionsprodukt (XVI) ist ein Mono-keton, das



C-Substitutionsprodukt dagegen ein 1,4-Diketon. Eine Unterscheidung wurde deshalb durch die Darstellung der Semicarbazone versucht. Der Körper vom Smp. 111⁰ gab ein Monosemicarbazone. Das Isomere vom Smp. 94⁰ reagierte indessen mit Semicarbazid-acetat auf eine eigenartige Weise: es bildete sich ein Körper, der durch den Mischschmelzpunkt als α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril (XVII)¹⁾ identifiziert wurde. Dieses muss durch eine

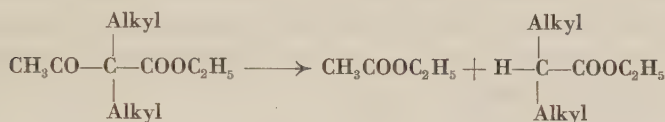


Spaltung der C-Alkylverbindung (VIII)

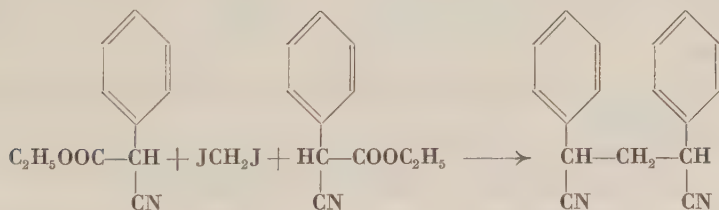
entstanden sein. Der gleiche Abbau trat beim Kochen des Isomeren vom Smp. 94⁰ mit einem Tropfen Piperidin in Methanol, oder mit

¹⁾ Anschütz und Montfort, A. 284, 2 (1895); Rupe und Schneider, B. 28, 960 (1895).

Natriumaethylat in absolutem Alkohol ein. Ferner konnte das α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril (XVII) direkt beim Umsatz von Acetobenzilycyanid mit der berechneten Menge Natriumaethylat und ω -Brom-acetophenon in Alkohol erhalten werden. Analoge Spaltungen sind von mehrfach substituierten Acetessigestern bekannt. So werden α , α -Dialkyl-acetessigester durch Natriumaethylat in Alkohol nach folgendem Schema zerlegt¹⁾:



Ebenso werden Diacyl-essigester durch Ammoniak²⁾ oder Natriumaethylat³⁾ gespalten, wobei die eine Acylgruppe als Amid, bzw. als Ester abgespalten wird. Auch die näherliegenden α -Acylbenzilycyanide erleiden Alkoholyse, sobald das letzte α -Wasserstoffatom ersetzt wird. Bei der Reaktion von α -Phenyl-cyanessigester mit Natriumaethylat und Methylenjodid in Alkohol wird unter Abspaltung von Diaethylcarbonat direkt Diphenyl-glutarsäurenitril erhalten⁴⁾:



In ähnlicher Reaktion gibt α -Phenylcyanbrenztraubensäureester bei der Alkylierung mit Benzylchlorid und Natriumaethylat Diphenylpropionitril⁵⁾:

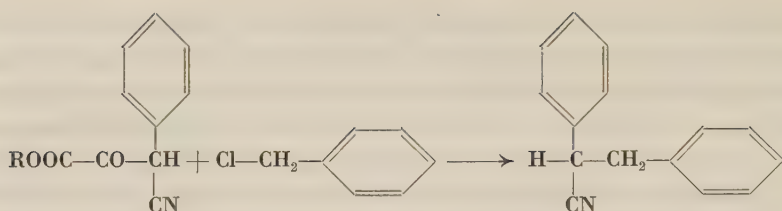
¹⁾ Dieckmann, B. 33, 2672 (1900).

²⁾ L. Bouveault und A. Bongert, Bull. [3] 27, 1088 (1902).

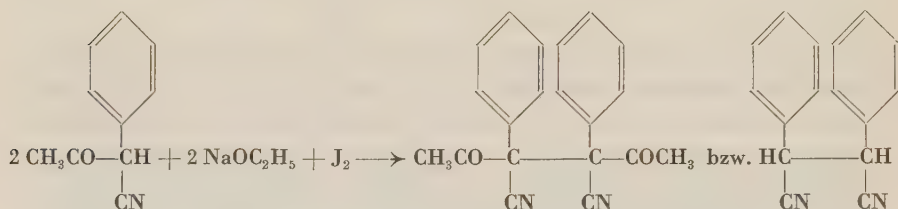
³⁾ H. Hunsdiecker, B. 75, 455 (1942).

⁴⁾ B. L. Souther, Am. Soc. 46, 1301 (1924).

⁵⁾ Skinner und Green, Am. Soc. 62, 2882 (1940).



Auch beim Acetobenzylcyanid ist diese Erscheinung schon beobachtet worden. Bei der Reaktion mit Jod und Natriumaethylat entstehen, je nach der Alkoholverdünnung, Diphenyl-diacet-bernsteinsäurenitril oder Diphenyl-bernsteinsäure-nitril¹⁾:



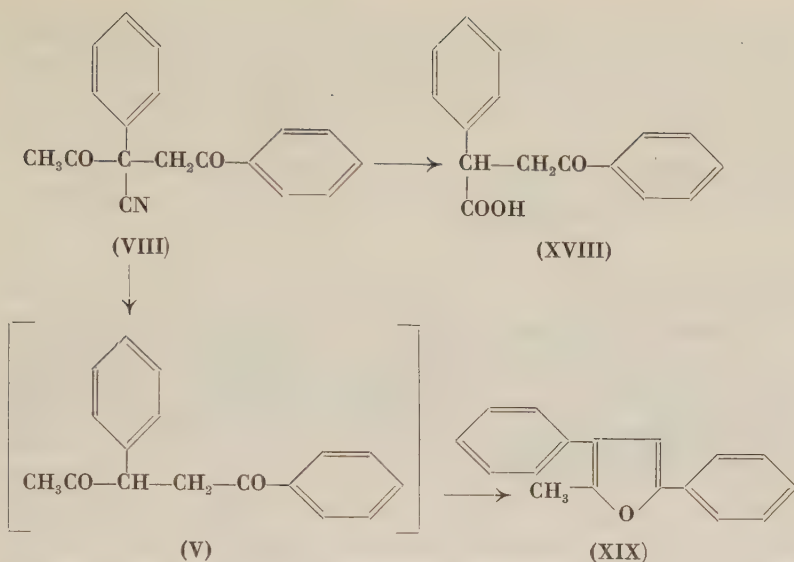
Nachdem gezeigt war, dass die C-Alkylverbindung (VIII) in alkalischem Medium sehr leicht die Acetylgruppe verliert, interessierte die saure Verseifung der Cyan-gruppe. Es bestanden zwei Möglichkeiten:

1. Die Acetyl-gruppe wird auch hier zuerst abgespalten (Säure-spaltung).
2. Die Acetyl-gruppe bleibt erhalten und es entsteht eine β -Keto-säure, die sofort decarboxyliert (Ketonspaltung).

Beim Verseifen mit 64-proz. Schwefelsäure traten Säure- und Keton-Spaltung gleichzeitig auf. In 35% Ausbeute wurde die bekannte α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure²⁾ und mit 45% Ausbeute ein Neutralkörper vom Smp. 44° und der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ erhalten. Letzterer muss aus dem primär entstandenen 1,4-Diketon (V) durch Wasseraustritt gebildet worden sein. Alle gemachten Beobachtungen deuten auf das Vorliegen des 2,4-Diphenyl-5-methyl-furans (XIX).

¹⁾ G. Heller, J. pr. [2] 120, 193 (1928).

²⁾ Anschütz und Montfort, A. 284, 2 (1895)
Rupe und Schneider, B. 28, 960 (1895).



Dafür sprechen folgende Eigenschaften:

Der Körper reagiert nicht mit Semicarbazid

Er lässt sich mit Raney-Nickel unter Normalbedingungen nicht hydrieren

Er reagiert nicht mit Methyl-magnesium-jodid

Mit Brom tritt Substitution ein (HBr-Entwicklung)

Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresziert blauviolett¹⁾

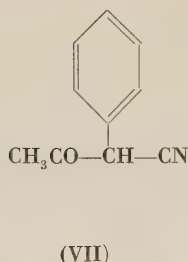
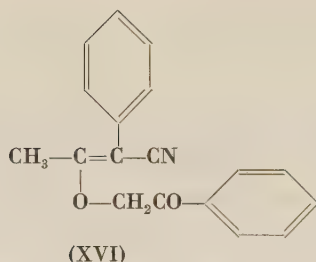
Der Schmelzpunkt liegt nahe bei dem des isomeren 2,5-Diphenyl-3-methyl-furans (Smp. 57—58°)²⁾.

Konstitutionsbeweis des Enolaethers (XVI).

Die Konstitution des isomeren Enolaethers konnte durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure bewiesen werden. Beim Lösen der Verbindung vom Smp. 111° in 98-proz. Schwefelsäure und vorsichtigem Verdünnen mit Wasser wurde Acetobenzylcyanid (VII) erhalten.

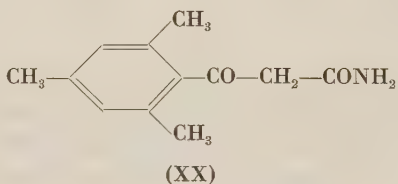
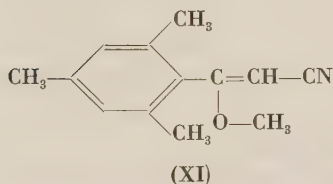
¹⁾ 2,4 und 2,5-Diphenyl-furan zeigen ebenfalls Fluoreszenz Beilstein XVII, 81, (36).

²⁾ W. M. Lauer und M. A. Spielman, Am. Soc. 55, 4923 (1933).

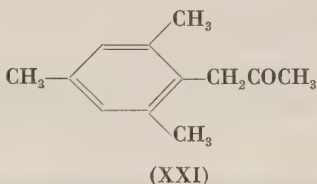
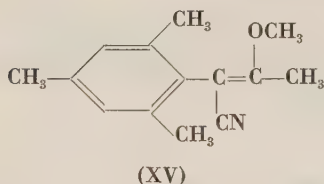


Acetobenzylcyanid kann nur aus dem Enolaether entstanden sein.

Vergleichsweise sei angeführt, wie die Enolaether anderer Ketonnitrile aufgeklärt wurden. Beim β -Methoxy- β -mesityl-acrylonitril (XI) wurde die Spaltung und Verseifung zum 2,4,6-Trimethyl-benzoyl-acetamid (XX) ausgeführt¹⁾:



Die Konstitution des Enolaethers (XV) wurde durch Spaltung und Abbau zum Mesitylaceton (XXI) bewiesen²⁾:



Stereoisomere des Enolaethers (XVI).

Beim Enolaether (XVI) ist Cis-trans-isomerie möglich. Während des Arbeitens mit dem Enolaether vom Smp. 111° zeigte es sich, dass sich dieser in eine höher schmelzende Form umlagern kann. Letztere

¹⁾ R. C. Fuson, Am. Soc. 60, 1199 (1938); 61, 1940 (1939).

²⁾ R. C. Fuson, J. org. Chem. 9, 187 (1944).

schmilzt bei 117—118°. Die Umlagerung kann durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen der tiefer schmelzenden Form mit Wasser erreicht werden. Ebenso hatte eine Probe von (XVI) nach einjährigem Stehen ihren Schmelzpunkt auf 117° erhöht.

Die höher schmelzende Form erleidet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ebenfalls die Spaltung zu Acetobenzylcyanid (VII).

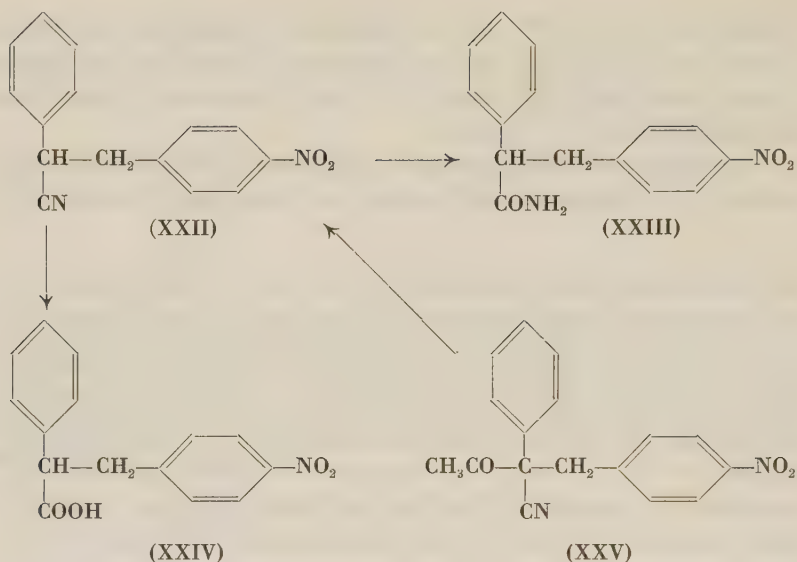
Die Alkylierung von Acetobenzylcyanid mit p-Nitro-benzylbromid.

Um sicher zu sein, dass die Eigenschaft, C-Alkyl- und O-Alkylverbindungen gleichzeitig zu bilden, dem Acetobenzylcyanid allgemein zukommt, wurde die Alkylierung an einem weiteren Beispiel untersucht. Da für die Isomerentrennung gut krystallisierende Verbindungen von Vorteil sind, wurde als Alkylhalogenid p-Nitro-benzylbromid gewählt¹⁾. Die Reaktion wurde in Toluol ausgeführt. Auch hier wurden zwei isomere Reaktionsprodukte erhalten, das eine, vom Smp. 82°, in 45% Ausbeute, das andere, vom Smp. 137°, in 10,2% Ausbeute. Die Aufklärung der beiden Isomeren geschah auf die gleiche Weise wie oben.

Spaltung der C-Alkyl-verbindung mit Natriumaethylat.

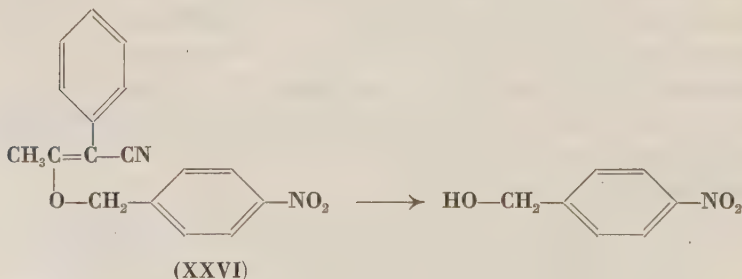
Der Körper vom Smp. 82° wurde durch Natriumaethylat in Alkohol unter Abspaltung von Essigester in eine neue Verbindung vom Smp. 134° übergeführt. Diese liess sich mit Schwefelsäure zu einem Amid $C_{15}H_{14}O_3N_2$ und einer Carbonsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ verseifen. Sie war somit ein Nitril, und zwar, der Summenformel $C_{15}H_{12}O_2N_2$ entsprechend, das 1-Phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-propionitril (XXII). Demnach waren das Amid das 1-Phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-propionsäure-amid (XXIII) und die Carbonsäure die 1-Phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-propionsäure (XXIV). Da das Isomere vom Smp. 82° bei der Alkoholyse das Nitril (XXII) ergab, konnte es nur die C-Alkylverbindung (XXV) sein.

¹⁾ o-Brom-acetophenon und p-Nitro-benzylbromid verhalten sich bei anderen Alkylierungen, z. B. von Acetessigester, als normale Alkylhalogenide.
Vgl. C. Paal, B. 16, 2866 (1883)
Vgl. H. Burgess, Soc. 1927, 2017.



Spaltung des Enolaethers (XXVI) mit Schwefelsäure.

Die Verbindung vom Smp. 137⁰ liess sich durch konz. Schwefelsäure nicht in Acetobenzylcyanid überführen. Zur Spaltung wurde sie deshalb mit 66-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Verdünnen und Ausaethern wurde in guter Ausbeute ein Körper vom Smp. 93⁰ erhalten, der durch den Mischschmelzpunkt als p-Nitro-benzyl-alkohol¹⁾ identifiziert wurde. Dieser kann nur aus dem Enolaether (XXVI) entstanden sein.



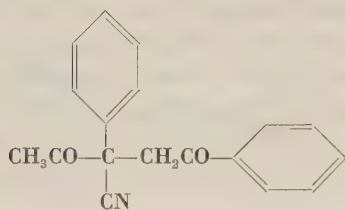
¹⁾ A. Basler, B. 16, 2715 (1883).

Schlussfolgerung.

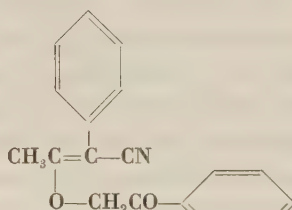
Durch die oben beschriebene Versuche ist gezeigt worden, dass die Alkylierung von Acetobenzylcyanid mit Alkylhalogeniden unerwarteterweise gleichzeitig zu C- und O-Substitutionsprodukten führt. Das mit *o*-Brom-acetophenon erhaltene 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5) (VIII) neigt sowohl in alkalischen als auch in sauren Lösungen dazu, seine Acetylgruppe abzuspalten, anstatt den Cyanrest zu verseifen. Dies verunmöglicht seine direkte Verwendung für die vorgesehene Cyclopentenonsynthese. Dagegen liesse sich der ursprünglich beabsichtigte Ringschluss möglicherweise auf dem Umweg über das 2,4-Diphenyl-5-methyl-furan (XIX) durch Ringöffnung zum 1,4-Diketon (V) und anschliessendes Behandeln mit Alkali verwirklichen. Da aber die Bereitung dieses Diphenyl-methyl-furans auf dem beschriebenen Weg recht umständlich ist, wurde auf Versuche in dieser Richtung verzichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5) (VIII) und 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether (XVI).



(VIII)



(XVI)

In einem 500 cm³-Schliffkolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden 3,45 g pulverisiertes Natrium auf einmal mit der noch warmen Lösung von 23,8 g (0,15 Mol) Acetobenzylcyanid¹⁾ in 250 cm³ absolutem Benzol versetzt. Der Kolben wurde unter kräftigem Rühren 8 Stunden auf 75—80° Badtemperatur erwärmt. Ueber Nacht wurde bei Zimmertemperatur weitergerührt und schliesslich bis zum Verschwinden der letzte Natriumreste noch eine Stunde zum Sieden erhitzt.

Zu der Aufschlammung des Natriumsalzes in Benzol wurden auf einmal 30 g (0,15 Mol) festes *o*-Brom-acetophenon gegeben, und das Gemisch 40 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser ausgetragen und solange mit Wasser ausgeschüttelt, bis der wässrige Auszug neutral war. Der erste Auszug gab beim Ansäuern mit konz. Salzsäure einen Niederschlag von 2,3 g Acetobenzylcyanid; die übrigen Auszüge blieben bei Zugabe von Säure klar. Die benzolische Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, und das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand, ein rotes Oel, wurde mit 30 cm³ Methanol versetzt und unter

¹⁾ Bereitet nach Organic Syntheses, Coll. Vol. II, p. 487.

Eiskühlung mit dem Glasstab gerieben, wobei Krystallisation eintrat. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen bis sie rein weiss war und getrocknet. Rohausbeute 12g. Es handelte sich um ein Gemisch von VIII und XVI. Zur Trennung wurde es in einer Benzol-Benzin-Mischung heiss gelöst und langsam erkalten gelassen. Es krystallisierten weisse Nadeln von XVI aus. Die Mutterlauge, in der sich VIII angereichert hatte, wurde eingedunstet, und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Es kamen weisse kurze Prismen von VIII heraus. Die Mutterlauge wurde wieder eingengt, und der Rückstand nach der gleichen Methode weiter zerlegt. Es liessen sich 6,5 g VIII (15,7% der Theorie) und 2,4 g XVI (5,8%) isolieren.

VIII wurde zur weiteren Reinigung aus Benzol-Petrolaether und aus Methanol umkrystallisiert. Es schmolz dann konstant bei 94°. Zur Analyse wurde eine aus Methanol krystallisierte Probe im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

4,095 mg Subst. gaben 11,723 mg CO₂ und 2,065 mg H₂O

4,027 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N₂ (20°, 737 mm)

C₁₈H₁₅O₂N Ber. C 77,96 H 5,45 N 5,05 %

Gef. C 78,12 H 5,64 N 5,33 %

XVI schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und aus Methanol konstant bei 111°. Die Analysenprobe wurde aus Methanol krystallisiert und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

3,719 mg Subst. gaben 10,641 mg CO₂ und 1,823 mg H₂O

5,924 mg Subst. gaben 0,258 cm³ N₂ (18°, 730 mm)

C₁₈H₁₅O₂N Ber. C 77,96 H 5,45 N 5,05 %

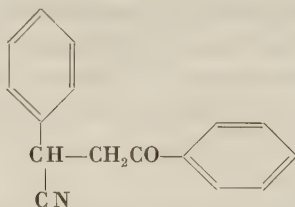
Gef. C 78,08 H 5,48 N 4,91 %

Umwandlung von XVI in eine höher schmelzende Form.

50 mg XVI vom Smp. 111° wurden mit 2 cm³ Wasser angerieben und die Aufschlammung $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Sie schmolzen dann bei 117—118°. Das Gemisch mit dem Ausgangsmaterial begann bei 111° zu sintern

und schmolz bei 117—118°. Die höher schmelzende Form gab beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser ebenfalls Acetobenzylcyanid.

α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril (XVII)¹⁾ aus Acetobenzylcyanid.



(XVII)

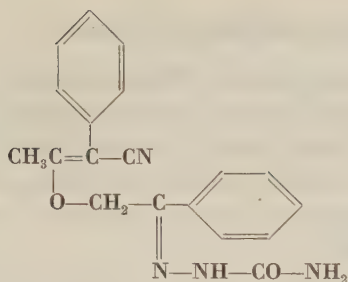
Zu einer Natrium-aethylat-lösung, die aus 0,23 g Natrium und 30 cm³ absolutem Alkohol bereitete worden war, wurden 1,6 g (0,01 Mol) Acetobenzylcyanid und unmittelbar anschliessend 2,0 g (0,01 Mol) ω -Brom-acetophenon gegeben. Die Lösung wurde unter Feuchtheitsausschluss drei Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bald begann sich Natriumbromid auszuschcheiden und es trat Siedeverzug ein. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt, das deutlich nach Essigester roch, auf Wasser ausgetragen, mit Aether aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Der erste wässrige Auszug war schwach alkalisch. Die aetherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand war ein Oel, das teilweise krystallisierte. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert. Sie wogen 850 mg und schmolzen bei 125—126°. Die Mischprobe mit authentischem α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Semicarbazon des 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether.

1,0 g Enol-aether XVI wurde in 15 cm³ heissem Methanol gelöst und mit 10 cm³ einer methylalkoholischen Semicarbazid-acetat-

¹⁾ Anschütz und Montfort, A. 284, 2 (1895)

Rupe und Schneider, B. 28, 960 (1895).



lösung versetzt, die aus 1,0 g Semicarbazid-hydrochlorid bereitet worden war. Die Lösung wurde zwei Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 750 mg weisse, verfilzte Nadeln vom Rohschmelzpunkt 150—152° aus. Nach Umkrystallisieren aus Aethyl- und Methylalkohol schmolzen sie bei 156—158°. Zur Analyse wurde eine aus Methanol krystallisierte Probe im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Analysenwert enthielt sie ein Molekül Krystallmethanol.

1,570 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N₂ (19°, 736 mm)

C₁₉H₁₈O₂N₄, 1 CH₃OH Ber. N. 15,29 Gef. N 15,36 %

Eine aus Essigester krystallisierte Probe ergab folgende Analyse:

2,133 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (28°, 736 mm)

C₁₉H₁₈O₂N₄ Ber. N 16,76 Gef. 17,09 %

Versuch zur Darstellung eines Semicarbazons von VIII.

Aus 1,0 g Semicarbazid-hydrochlorid, 1,5 g kryst. Natriumacetat und 10 cm³ Methanol wurde eine Semicarbazid-acetat-lösung frisch bereitet. 100 mg 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion- (2,5) (VIII) wurden in 4 cm³ Methanol gelöst, mit 1 cm³ der Reagenslösung versetzt und 9 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde die Lösung zwei Tage stehen gelassen, wobei wenig Substanz auskrystallisierte, und dann auf ein kleines Volumen eingengt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert. Es wurden in geringer Ausbeute Blättchen vom Smp. 125° erhalten, die bei der Mischprobe mit α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Spaltung von VIII mit Piperidin in Methanol.

100 mg VIII wurden in 4 cm³ Methanol gelöst, mit einem Tropfen Piperidin versetzt und 9 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Stehen über Nacht kamen Krystalle heraus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie wogen 50 mg und schmolzen bei 125°. Der Mischschmelzpunkt mit α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril gab keine Depression.

Spaltung von VIII mit Natriumaethylat in Alkohol.

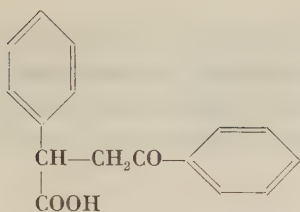
100 mg VIII, in 4 cm³ absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einem Tropfen einer Lösung von 100 mg Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol versetzt und 9 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Es war der Geruch nach Essigester wahrnehmbar. Beim Stehen über Nacht krystallisierten 50 mg Substanz aus, die aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert wurden. Die farblosen Blättchen schmolzen bei 125° und gaben im Gemisch mit α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril keine Schmelzpunktserniedrigung.

Spaltung von XVI mit konz. Schwefelsäure.

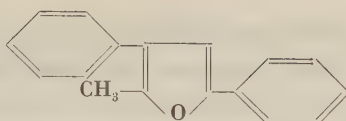
100 mg 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether (XVI) wurden in 1 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 5 cm³ Wasser versetzt. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die abgesaugt und in kochendem Wasser bis auf einige Oeltröpfchen gelöst wurde. Die Lösung wurde filtriert und stehen gelassen. Es krystallisierten 20 mg farblose sechseckige Tafeln aus, die bei 87—88° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit einer aus Wasser umkrystallisierten Probe Acetobenzylcyanid zeigte keine Depression.

Verseifung von VIII mit 64-proz. Schwefelsäure; α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure (XVIII) und 2,4-Diphenyl-5-methyl-furan (XIX).

2 g 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5) (VIII) wurden in 20 cm³ konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, vorsichtig mit 20 cm³ Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach



(XVIII)



(XIX)

dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen und die Aetherlösung mehrmals mit Wasser und 2n-Sodalösung ausgeschüttelt.

Die Sodaauszüge wurden mit konz. Salzsäure auf Kongorot angesäuert, wobei eine Säure vom Smp. 148—150° ausfiel. Sie erwies sich als α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure (XVIII)¹⁾. Ausbeute 650 mg oder 35,4% der Theorie.

Die Aetherlösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wog 900 mg. Er wurde mit wenig Alkohol versetzt und in Eis gekühlt. Beim Reiben mit dem Glasstab setzte die Krystallisation ein. Die gelben Krystalle von XIX wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 750 mg oder 44,5% der Theorie; Smp. 37—40°. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Petrolaether gelöst, durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd filtriert und mit 50 cm³ Petrolaether nachgewaschen. Durch Einengen des Filtrats wurden 700 mg farblose Krystalle vom Smp. 40—42° erhalten. Die qualitative Stickstoffprobe war negativ. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus Aethylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Rhombische Blättchen vom Smp. 44°.

4,357 mg Subst. gaben 2,948 mg H₂O und 13,866 mg CO₂

C ₁₇ H ₁₄ O	Ber. C 87,15	H 6,02 %
	Gef. C 86,85	H 6,03 %

Die Lösung von XIX in konz. Schwefelsäure war farblos und zeigte blauviolette Fluoreszenz. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern konnte XIX unverändert zurückgewonnen werden.

¹⁾ Anschütz und Montfort, A. 284, 2 (1895)

Rupe und Schneider, B. 28, 960 (1895).

Verhalten gegen *Brom*.

Eine Probe von 50 mg XIX wurde in $\frac{1}{2}$ cm³ Chloroform gelöst, und in der Kälte langsam eine Bromlösung in Chloroform zugetropft. Es trat braune, schliesslich dunkelgrüne Verfärbung ein und es entwickelte sich Bromwasserstoff.

Verhalten gegen *Kaliumpermanganat*.

50 mg XIX wurden in $\frac{1}{2}$ cm³ oxydationsbeständigem Aceton gelöst und mit zwei Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung versetzt. In der Kälte trat keine Entfärbung auf.

Versuch zur Darstellung eines *Semicarbazons*.

100 mg XIX wurden mit 3 cm³ methanolischer Semicarbazid-acetatlösung (ca. 1 Millimol) 9 Stunden zum Sieden erhitzt und über Nacht sich selbst überlassen. Das Ausgangsmaterial wurde quantitativ zurückgewonnen.

Verhalten gegen *Grignardreagens*.

200 mg XIX wurden in 1 cm³ absolutem Aether gelöst und mit der Grignardlösung aus 1,9 g Methyljodid (16-facher Ueberschuss) versetzt. Es war keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Zersetzen mit Wasser, Lösen des Niederschlags mit verd. Salzsäure und üblicher Aufarbeitung wurde alles Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

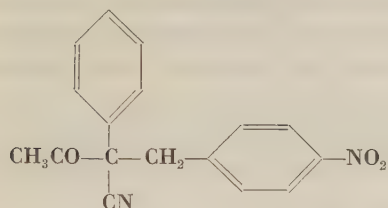
Verhalten gegen *Natrium*.

Eine geschmolzene Probe von XIX reagierte mit einem blanken Stückchen Natrium nicht.

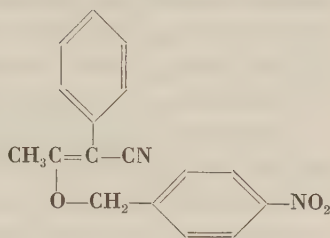
Hydrierungsversuch mit Raney-Nickel.

200 mg XIX wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst, mit dem frisch bereiteten Katalysator aus 0,3 g Ni-Al-Legierung versetzt und unter Normalbedingungen mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme kam nach Verbrauch von 8 cm³ zum Stillstand. Das Ausgangsmaterial wurde quantitativ zurückerhalten.

**3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2) (XXV) und
1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-p-nitrobenzyl-aether (XXVI).**



(XXV)



(XXVI)

In einem 250 cm³-Schliffkolben mit Rührwerk und Rückflusskühler wurden 920 mg pulverisiertes Natrium, 100 cm³ absolutes Toluol und 6,4 g (0,04 Mol) Acetobenzylcyanid unter kräftigem Rühren 8 Stunden auf 80—85° Badtemperatur erhitzt. Danach war die Bildung des Natriumsalzes beendet. Nach dem Stehen über Nacht wurden 8,6 g (0,04 Mol) p-Nitrobenzylbromid¹⁾ fest zugegeben und das Ganze 48 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde mit Aether verdünnt und drei Mal mit je 100 cm³ Wasser ausgeschüttelt. Der erste Auszug war gegen Brillantgelb schwach alkalisch. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure entstand eine geringe Fällung von Acetobenzylcyanid (250 mg vom Smp. 86—87°). Die weiteren Auszüge waren neutral. Die Toluol-Aether-Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet, filtriert, und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wog 12,7 g und war ein gelbes Oel. Er wurde mit 10 cm³ Methanol versetzt, worauf sich bald rhombische Krystalle (XXVI) ausschieden. Sobald auch Nadeln auszukristallisieren begannen, wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Es wurden so 200 mg gelbe Rhomben vom Smp. 137—138° (XXVI) isoliert. Aus dem Filtrat wurden 10 g Gemisch von XXV und XXVI gewonnen. Zur Trennung wurde dieses zweimal mit je 100 cm³ und einmal mit 50 cm³ siedendem Benzin (Sdp. 70—80°) extrahiert. Die Benzinextrakte wurden eingengt, vereinigt und aus Methanol umkrystallisiert; es krystallisierten 2,4 g Nadeln (XXV) aus. Der in Benzin ungelöste Anteil

¹⁾ Bereitet nach Brewster, Am. Soc. 40, 406 (1918).

wurde aus Methanol-Aceton (1:1) krystallisiert, wobei 600 mg gelbe Rhomben (XXVI) herauskamen. Die Mutterlaugen wurden eingedunstet, vereinigt und der selben Trennungsoperation unterworfen. Es wurden insgesamt 5,3 g Nadeln (XXV) vom Smp. 76—78° und 1,2 g Rhomben (XXVI) vom Smp. 136—137° erhalten. Die Ausbeute an XXV betrug somit 45%, diejenige an XXVI 10,2%.

XXV schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 80—81° (Ausbeute 4,7 g). XXVI wurde aus Aceton umgelöst, worauf es bei 136—138° schmolz (Ausbeute 1,0 g).

Zur Analyse wurde eine Probe von XXV wiederholt aus Methanol umkrystallisiert (Smp. 81,5—82°) und in Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

3,510 mg Subst. gaben 0,302 cm ³ N ₂ (21,8°, 739 mm)			
4,246 mg Subst. gaben 10,839 mg CO ₂ und 1,791 mg H ₂ O			
C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 69,38	H 4,80	N 9,52 %
	Gef. C 69,66	H 4,72	N 9,69 %.

Die Analysenprobe von XXVI wurde dreimal aus Aethylalkohol umkrystallisiert (Smp. 137—138°) und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

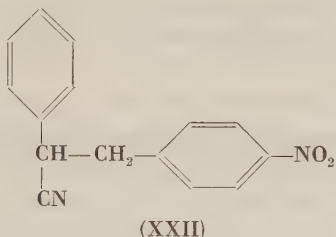
3,055 mg Subst. gaben 0,266 cm ³ N ₂ (24°, 741 mm)			
4,832 mg Subst. gaben 12,247 mg CO ₂ und 1,971 mg H ₂ O			
C ₁₇ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 69,38	H 4,80	N 9,52 %
	Gef. C 69,17	H 4,57	N 9,75 %

Spaltung von XXVI mit 66-proz. Schwefelsäure; p-Nitro-benzylalkohol.

100 mg XXVI wurden in 5 g konz. Schwefelsäure gelöst, mit 2,5 cm³ Wasser verdünnt, wobei die hellgelbe Lösung klar blieb, und ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit 10 cm³ Wasser versetzt, mit Eis gekühlt und von wenig ausgeschiedenen Flocken abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeäthert, und die Aetherlösung mit Wasser und 2n-Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdestillieren des Aethers blieben 50 mg weisse Krystalle zurück. Durch Umlösen aus Benzol wurden Nadeln vom Smp. 92° erhalten. Bei wiederholtem

Umkristallisieren aus Benzol und Wasser blieb der Schmelzpunkt konstant bei 92—93°. Die Mischprobe mit p-Nitro-benzylalkohol, welcher nach A. Basler¹⁾ bereitet worden war, ergab keine Schmelzpunktsdepression.

**1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionitril (XXII) aus
3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2) (XXV).**



100 mg XXV wurden in 4 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit einem Tropfen einer Lösung von 100 mg Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol versetzt und 9 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich sofort weisse Krystalle aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie wogen 70 mg und schmolzen bei 133—134°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in Aether, schwer löslich. Zur Analyse wurde sie wiederholt aus Aceton umkristallisiert und im evakuierten Exsiccator getrocknet. Smp. 134°.

4,647 mg Subst. gaben 0,467 cm³ N₂ (23,5°, 745 mm)

C₁₅H₁₂O₂N₂ Ber. N 11,11 Gef. N 11,34 %.

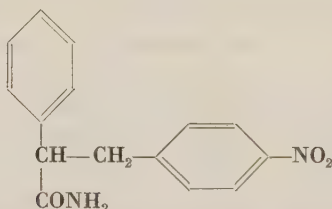
1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionitril (XXII) und 3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2) (XXV) aus Acetobenzylcyanid.

Aus 0,23 g Natrium und 30 cm³ absolutem Alkohol wurde eine Natriumaethylatlösung hergestellt. In dieser wurden zuerst 1,6 g (0,01 Mol) Acetobenzylcyanid, anschliessend 2,15 g (0,01 Mol) p-Nitro-

¹⁾ B. 16, 2715 (1883).

benzylbromid gelöst. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei sich Natriumbromid ausschied und Siedeverzug eintrat. Es konnte der Geruch von Essigester wahrgenommen werden. Nach drei Stunden wurde vom Natriumbromid abdekantiert und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. Beim Abkühlen schieden sich weisse Krystalle von XXII aus, die abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Smp. 133—134°, Ausbeute 0,7 g (28 %). Aus dem Filtrat krystallisierten beim weiteren Kühlen 0,5 g weisse Nadeln von XXV (Ausbeute 17%), die aus Alkohol umkrystallisiert bei 81° schmolzen.

1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure-amid (XXIII).



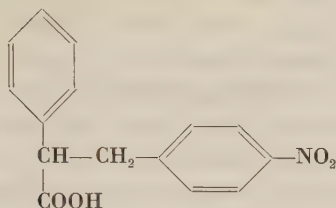
(XXIII)

200 mg XXII wurden fein pulverisiert, mit 0,2 cm³ Wasser befeuchtet und in 3 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur sich selbst überlassen und nach 14 Stunden auf Eis gegossen. Der weisse Niederschlag wurde abgesaugt, in Wasser aufgeschlämmt, und die Suspension mit Sodalösung alkalisch gemacht. Der Niederschlag wurde wieder abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus Benzol schieden sich 150 mg weisse Blättchen aus, die von 164° bis 175° schmolzen. Nach erneutem Umkrystallisieren aus Benzol schmolzen sie bei 175—176°. Zur Analyse wurde eine aus Benzol umkrystallisierte Probe im Vakuumexsiccator über Paraffinschnitzel getrocknet.

2,750 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (20°, 740 mm)

C₁₅H₁₄O₃N₂ Ber. N 10,37 Gef. N. 10,07 %.

1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure (XXIV).



2,0 g XXII wurden in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und mit 25 cm³ Wasser versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag. Die Suspension wurde 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt und in Wasser ausgetragen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt. Beim Anreiben mit 2n-Sodalösung ging sie zum grössten Teil in Lösung. Der nicht gelöste Anteil wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Er wog 200 mg und bestand aus dem oben beschriebenen Amid (XXIII). Die Sodalösung wurde mit 2n-Salzsäure angesäuert, wobei eine weisse Fällung entstand. Der Niederschlag wog nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 1,8 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden gelbliche Tafeln vom Smp. 151—152° erhalten. Die Säure kann auch aus Chloroform oder Aethylalkohol umkrystallisiert werden.

Zur Analyse wurde eine Probe aus Benzol umkrystallisiert und 6 Stunden bei 15 mm Vakuum und 130° Blocktemperatur getrocknet.

5,578 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N₂ (21°, 731 mm)

C₁₅H₁₃O₄N Ber. N. 5,17 Gef. N 5,22 %.

Zusammenfassung

Die Alkylierung von Acetobenzylecyanid wurde an zwei Beispielen, *o*-Brom-acetophenon und p-Nitro-benzylbromid, untersucht. Die Reaktion in Benzol (bzw. Toluol) führte in jedem Fall zu zwei isomeren Verbindungen, der C-Alkyl-verbindung und dem Enolaether. Die Reaktion in Alkohol verlief unter teilweiser Alkoholyse der Acetylgruppe.

Die Konstitution der C-Alkylverbindungen wurde durch Abspaltung der α -Acetylgruppe mittels Natriumaethylat und Alkohol bewiesen. Die Enolaether wurden durch Spaltung mit Schwefelsäure aufgeklärt; beim Phenacyl-enolaether wurde Acetobenzylcyanid isoliert, beim p-Nitro-benzyl-enolaether der p-Nitro-benzylalkohol. Der Phenacyl-enolaether wurde in zwei verschiedenen, wahrscheinlich cis-trans-isomeren Formen erhalten.

Bei der Verseifung der C-Phenacylverbindung (3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5)) mit 64-proz. Schwefelsäure traten Säure- und Ketonspaltung gleichzeitig auf. Das primär entstandene 1,4-Diketon schloss unter den angewandten Reaktionsbedingungen den Ring zum 2,4-Diphenyl-5-methyl-furan.

Folgende Körper wurden neu hergestellt:

1. 3,5-Diphenyl-3-cyan-pentandion-(2,5)
2. 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether
3. Semicarbazon des 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-phenacyl-aether
4. 2,4-Diphenyl-5-methyl-furan
5. 3-Phenyl-4-[p-nitrophenyl]-3-cyan-butanon-(2)
6. 1-Phenyl-1-cyan-propen-(1)-ol-(2)-[p-nitrobenzyl]-aether
7. 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionitril
8. 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure-amid
9. 1-Phenyl-2-[p-nitrophenyl]-propionsäure

Folgende Körper wurden auf einem neuen Weg erhalten:

1. α -Phenyl- β -benzoyl-propionitril
2. α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure
3. Acetobenzylcyanid
4. p-Nitro-benzylalkohol.

Curriculum vitae

Ich, Hans Peter Schobel, von Basel, wurde am 16. Dezember 1920 als Sohn des Heinrich Schobel, Dr. phil., Chemiker, und seiner Ehefrau Maria, geb. Gundelsheimer, in Basel geboren.

Ich besuchte in Basel die Primarschule und trat 1931 ins Realgymnasium über, wo ich im Frühjahr 1939 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Sommer 1939 begann ich das Chemiestudium. Vom Sommersemester 1939 bis und mit Sommersemester 1940 studierte ich an der Universität Zürich; seit dem Wintersemester 1940/41 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert.

Im Sommer 1942 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie, im Herbst 1944 dasjenige in organischer Chemie.

Vom Januar bis im Juli 1946 war ich als Unterrichtsassistent für das organisch-chemische Praktikum tätig.

Den I. Teil der vorliegenden Arbeit führte ich unter Leitung von Herrn Prof. P. Ruggli aus. Nach dessen plötzlichem Hinschied bearbeitete ich den II. Teil meiner Dissertation selbständig. Herr Dr. H. Dahn vom hiesigen chemischen Institut erteilte mir dabei wertvolle Ratschläge.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

R. Fueter, P. Karrer, E. Meyer, G. Schwarzenbach und P.D. Burckhardt an der Universität Zürich und H. Erlenmeyer, A. Hagenbach, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowski, T. Reichstein, P. Ruggli †, O. Spiess, M. Wehrli †, R. Wizinger und H. Zickendraht an der Universität Basel.

Allen oben genannten Herren, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Prof. P. Ruggli †, bin ich zu bleibendem Dank verpflichtet.

